

Luftmenge eine vollkommene Verbrennung erzielt wird.

Mit der Karburierung von Luft und Leuchtgas befassen sich abermals zahlreiche Erfinder. Erwähnt seien Blau¹⁾, Theodorovic²⁾, Leede Process Company³⁾, Hutmacher⁴⁾; die Herstellung von Gasgemischen aus Wasserstoff patentiert Sabatier⁵⁾. Ueber karburiertes Wassergas zur Verwendung im Benzinbrenner spricht Chikashigé⁶⁾.

Ueber die Herstellung von sogenannten künstlichen Brennstoffen liegen ebenfalls zahlreiche Berichte vor. Es sei nur das Verfahren der Société anonyme de Combustibles Industriels⁷⁾ zur Oxydation von Kohlenwasserstoffen erwähnt, ferner das Verfahren von

Grayson¹⁾, von Stillesen²⁾, von Kuess und Leadbeater³⁾, von Platt⁴⁾; das von Leadbeater, bestehend aus einer Mischung von 56 % Petroleum, 10 % Kalk, 26 % Sägemehl, und andere mehr.

Erwähnt sei ferner das Verfahren von Kridlo⁵⁾ zur Verheizung von Goudron (Abfällen und sauren Rückständen der Erdölverarbeitung). Auf die Verwendung des Naturgases zur Heizung und Beleuchtung kann hier nicht näher eingegangen werden⁶⁾. Durch Abkühlung des Naturgases kann man angeblich Gasolin gewinnen⁷⁾. (Fortsetzung folgt.)

¹⁾ D. R. P. 163 367. Zeitschr. f. ang. Chem. 1906, p. 350.

²⁾ A. Pat. 809 998. Chem.-Ztg. 1906, p. 124.

³⁾ A. Pat. 830 086. Zeitschr. f. ang. Chem. 1906, p. 1693. E. Pat. 6780/1906. Chem.-Techn. Ztg. 1906, p. 144. Chem.-Ztg. 1906, p. 1198.

⁴⁾ Zeitschr. f. ang. Chem. 1906, p. 1983. A. Pat. 833 801.

⁵⁾ U. Pat. A. K. 2881/1906. Zeitschr. f. ang. Chem. 1906, p. 1918. U. Pat. vom 21. August 1906. Chem.-Ztg. 1906, p. 1081. E. Pat. 24 192/1906. Oil and Colourm. Journ. 1906, p. 1569.

⁶⁾ Vergl. Iron Age vom 15. Okt. 1906. Z. Ver. d. Ing. 1906, p. 1965. Springer, Chem.-Ztg. 1906, p. 252.

⁷⁾ Petr. World 1906, p. 135.

¹⁾ Zeitschr. f. ang. Chem. 1906, p. 460.

²⁾ D. R. P. 176 236, Chem.-Ztg. 1906, p. 899.

³⁾ O. Pat. 27 054, Chem.-Ztg. 1906, p. 1254.

⁴⁾ E. Pat. 19 595, Zeitschr. f. ang. Chem., p. 77.

⁵⁾ ibid. p. 1407. E. Pat. 15 234, 15 236/1906. F. Pat. 361 616.

⁶⁾ J. Gasl. 1906, Bd. 58, p. 648. Chem.-Ztg. Rep. 1906, p. 116, 191.

⁷⁾ ibid., p. 465. E. Pat. 16 182/1905. Chem.-Ztg. 1906, p. 26, 644.

Ueber die Valenta'sche Reaktion.

Von Dr. Ed. Graefe, Webau.

In Nr. 25 der Chemiker-Zeitung 1906 veröffentlichte Valenta unter dem Titel »Ueber die Verwendung von Dimethylsulfat zum Nachweis und zur Bestimmung von Teerölen in Gemischen mit Harzölen und Mineralölen und dessen Verhalten gegen fette Öle, Terpentinöl und Pinolin« die Resultate einer Reihe von Versuchen, auf Grund deren er schliesst: »Das Dimethylsulfat besitzt die Eigenschaft, Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe, wie sie im Steinkohlenteer vorkommen, bei gewöhnlicher Temperatur leicht aufzulösen oder sich mit ihnen und daher auch mit Steinkohlenteerölen in jedem Verhältnis mischen zu lassen. Dagegen löst es die Kohlenwasserstoffe mit offener C-Kette, welche im Rohpetroleum vorkommen, nicht, weshalb es auch die Petroleumdestillate, wie Petroläther, Benzin, Putzöl, Petroleum, leichte und schwere Mineralöle in der Kälte nicht löst«. Man hat nur nötig, das zu untersuchende Öl in einem graduierten Glaszylinder mit der 1½- bis 2fachen Menge Dimethylsulfat zu schütteln und aus der Volumenverminderung direkt die Menge des Steinkohlenteeröls abzulesen. Eine Methode, die mit so einfachen Hilfsmitteln eine quantitative Trennung von aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen gestattet, würde, wie auch Valenta angibt, für den

Praktiker von ausserordentlichem Wert sein, besonders jetzt, wo infolge der hohen Mineralölpreise sowohl Gemische von leichtsiedenden wie auch hochsiedenden Mineral- und Teerölen in den Handel gelangen. Bei der Analyse solcher Gemische hat die Valenta'sche Reaktion schon gute Dienste geleistet, namentlich wo es sich um die Trennung hochsiedender Produkte handelte. Bei leichtsiedenden Ölen dagegen zeigten sich jedoch Abweichungen gegenüber der tatsächlichen Zusammensetzung und das Fehlschlagen einer qualitativen Probe veranlasste den Verf., die ganze Methode einer systematischen Nachprüfung zu unterziehen. Ein Gemisch aus leichtem Steinkohlenteeröl mit etwas Petrolbenzin zeigte nämlich mit Dimethylsulfat geschüttelt unerwartet keine Abscheidung und löste beim weiteren Hinzufügen von Benzin sogar noch davon auf. Dass Braunkohlenteeröle, trotzdem sie nur geringe Mengen aromatische Kohlenwasserstoffe enthalten, nicht unbeträchtliche Löslichkeit in Dimethylsulfat zeigen, hat Verf. schon früher erwähnt, so lösen sich von schweren Ölen etwa 20 bis 25 %. Ca. 3 Vol.-Proz. Dimethylsulfat wurden seinerseits vom ungelösten Öl aufgenommen. Das gelöste Öl war bedeutend schwerer als das restierende und zeigte auch höhere Jodzahl (Petroleum I., Nr. 18, S. 639).

Diese Tabelle bestätigt abermals, dass aliphatische Kohlenwasserstoffe durchaus nicht unlöslich in Dimethylsulfat sind, Braunkohlenteeröle sind löslicher als Erdöldestillate. Die aromatischen Kohlenwasserstoffe erwiesen sich als vollkommen löslich. Die leichtersiedenden Kohlenwasserstoffe zeigten sich im allgemeinen etwas löslicher als die höhersiedenden, doch lässt sich auch daraus keine Gesetzmässigkeit erkennen. Es gelangten nun verschiedene Gemische der so geprüften Öle zur Untersuchung und zwar solche Gemische, wie sie eventuell tatsächlich vorkommen könnten.

I. Steinkohlenteerbenzol mit Ligroin.

		Löslich in der 1 1/2 fachen Menge Dimethylsulfat	Theoretisch	Differenz
		%	%	%
0 Benzol	100 Ligroin			
10	90	22	10	12
20	80	30	20	10
30	70	45	30	15
40	60	60	40	20
50	50	76	50	25
60	40	92	60	32
70	30	100	70	30
80	20	100	80	20
90	10	100	90	10
100	0	100	100	0

NB. Das Kleinerwerden der Differenzen rührt nur daher, dass von 70% Benzol an schon das Gesamtgemisch löslich wird. Durch Einklammern der Differenzen ist darauf hingewiesen.

II. Steinkohlenteerleichtöl mit russischem Petroleum.

		Löslich in der 1 1/2 fachen Menge Dimethylsulfat	Theoretisch	Differenz
		%	%	%
0 Leichtöl	100 Petroleum			
10	90	12,5	10	2,5
20	80	20	20	0
30	70	30	30	0
40	60	40	40	0
50	50	50	50	0
60	40	61	60	1
70	30	75	70	5
80	20	85	80	5
90	10	97	90	7
100	0	100	100	0

III. Steinkohlenteerschweröl mit Gasöl aus Erdöl.

		Löslich in Dimethylsulfat	Theoretisch	Differenz
		%	%	%
0 Schweröl	100 Gasöl			
10	90	11	10	+1
20	80	20	20	0
30	70	30	30	0
40	60	39	40	-1
50	50	50	50	0
60	40	60	60	0
70	30	70	70	0
80	20	81	80	+1
90	10	91	90	+1
100	0	100	100	0

IV. Steinkohlenteerschweröl mit schwerem Braunkohlenteeröl.

		Löslich in Dimethylsulfat	Theoretisch	Differenz
		%	%	%
0 Steinkohlentöl	100 Braunkohlentöl			
10	90	25	10	15
20	80	29	20	9
30	70	39	30	9
40	60	49	40	9
50	50	59	50	9
60	40	69	60	9
70	30	79	70	9
80	20	89	80	9
90	10	98	90	8
100	0	100	100	0

Aus vorstehenden Versuchen ergibt sich folgendes:

Ad I. Bei Gemischen von leichtsiedenden Kohlenwasserstoffen kann man nicht ohne weiteres aus der Dimethylsulfatprobe auf die Zusammensetzung des Gemisches schliessen, da einmal die aliphatischen Kohlenwasserstoffe nicht unlöslich in Dimethylsulfat sind und andererseits auch die im Dimethylsulfat gelösten aromatischen Kohlenwasserstoffe eine Lösungsfähigkeit für die aliphatischen zu besitzen scheinen. Das geht aus den mit dem Benzolgehalt steigenden Differenzen zwischen dem wirklichen und dem gefundenen Gehalt an aliphatischen Kohlenwasserstoffen hervor, sowie aus der Tatsache, dass schon mit 70% Benzolgehalt das Gemisch vollständig löslich wird. Die anscheinend ziemlich regelmässig verlaufende Steigerung der Differenzen wird aber auch hier, soweit das Gemisch nicht völlig löslich ist, eine Anwendung

der Valenta'schen Probe gestatten, wenn man den bekannten Fehler berücksichtigt.

Ad II. Bei Gemischen von Destillaten mit mittlerem Siedepunkte ergibt die Valenta'sche Probe gute Resultate, die nur bei hohem Gehalt des Gemisches an aromatischen Kohlenwasserstoffen etwas beeinflusst werden.

Ad III. Bei Mischungen von hochsiedenden Steinkohlenteerölen mit Petrolölen sind die Resultate fast die theoretischen. Das ist besonders wichtig, weil solche Gemische in der Praxis wohl am häufigsten vorkommen dürften.

Ad IV. Gemenge von hochsiedenden Steinkohlen- und Braunkohlenteerölen lassen sich sehr gut mit Dimethylsulfat trennen, wenn man den konstanten Fehler von etwa 10% berücksichtigt. Freilich ist es nötig, den ungelösten Rest als Braunkohlenteeröl zu kennzeichnen und es sei diesbezüglich auf meine früheren Angaben verwiesen. (Zeitschr. f. ang. Chem. 1905, S. 1584.)

Wir haben also in der Valenta'schen Reaktion eine wertvolle Bereicherung der

chemisch-analytischen Hilfsmittel zu erblicken, wenn auch ihre Anwendung je nach dem untersuchten Material eine sinngemässe Deutung der erhaltenen Resultate erfordert.

Schliesslich sei noch der Wiedergewinnung des im Dimethylsulfat gelösten Teiles Oel — etwa zwecks weiterer Untersuchung — gedacht, die nach Valenta in der Weise geschehen soll, dass man das Dimethylsulfat mit Kali- oder Natronlauge kocht. Nimmt man wässrige Alkalilösungen, so stösst oft der Kolbeninhalt derart, dass ein grosser Teil der Flüssigkeit durch den Kühler hindurch aus dem Apparat geschleudert wird. Es empfiehlt sich deshalb, alkoholische Lauge zu verwenden. Die Reaktion beginnt dann schon in der Kälte, das Gemisch erhitzt sich von selbst und man hat schliesslich nur nötig, es durch kurze Erwärmung, wenn nötig unter Zufügung von weiterem Alkali, zu Ende zu führen. Man verdünnt dann mit Wasser, um das evtl. noch gelöste Oel vollständig abzuscheiden, schüttelt mit Aether aus und dampft den Aether ein.

Ueber Neuerungen in der Analyse und Fabrikation von Lacken und Firnissen im Jahre 1906.

Von Prof. Max Bottler.

Vorliegender Jahresbericht gliedert sich in folgende Abteilungen:

- I. Wissenschaftliche und praktische Arbeiten über Leinöl, trocknende Oele und verschiedene neuere Oele; Trockenmittel; Leinöl- und andere Firnisse.
- II. Arbeiten über Terpentin, Terpentinöl, Kienöl, andere Koniferenöle und neuere Oele; Terpentinöl-Ersatzmittel.
- III. Mitteilungen über Harze und Harzöle; Untersuchung von Harzen; neuere Lösungsmittel für Harze; Ersatzmittel für Harze; Lacke.
- IV. Erfindungen und Patente.

I. Leinöl und trocknende Oele; Trockenmittel; Firnisse.

Ueber die Untersuchung von Olivenöl, Leinöl und anderen Oelen berichten R. T. Thomson und H. Dunlop¹⁾. Nach den Verff. ist die Methode zur Bestimmung der Jodzahl nach Wijs derjenigen von Hübl überlegen. Die Verff. teilen die Jodzahlen verschiedener Oele, darunter Lein- und Mohnöl, mit. Leinöl (Rigaer Saat),

welches von den Verff. selbst extrahiert wurde, hat die höchste Jodzahl — 205,4 —, La Plata-Leinöl die niedrigste 185,5; die Refraktometerzahl ist bei Leinöl (Riga) 85,5 und bei Leinöl (La Plata) 81,0. Bei Mohnöl, aus einwandfreier Quelle erhalten, beträgt die Jodzahl 140 und die Refraktometerzahl ist 71,0. In einer Arbeit über Leinöl und Leinölfirnis²⁾ wird als Jodzahl für La Plata-Oel 167 und für Leinöl aus den Ostseeprovinzen 169,0 angegeben. Als spez. Gew. fand man bei letzterer Untersuchung für nordrussisches Leinöl 0,9287 und für La Plata-Oel 0,9237. H. Thaysen in Kopenhagen³⁾ hat aus verschiedenen Bezugsquellen beschafftes Leinöl, welches durch Bestimmung der chemischen Konstanten als rein bezeichnet werden musste, und auch selbst gepresstes Leinöl geprüft; die Leinöle zeigten die spez. Gew. 0,9303, 0,9313, 0,9322, 0,9323, 0,9325 und 0,9330. Nach dem D. A.-B. IV soll reines Leinöl ein spez. Gew. von 0,936 bis 0,940 besitzen. Eigentümlich ist es, dass keine der von Thaysen geprüften reinen Leinölsorten letzterer Vorschrift

¹⁾ The Analyst 1906, Bd. 31, Nr. 366, d. Chem. Revue 1906, H. 11, p. 180.

²⁾ Meddelelse XII, Statsproveanstalten, Kobenhavn 1906, d. Chem. Revue 1906, H. 9, p. 226.

³⁾ Ber. d. d. pharm. Ges. 1906, p. 277.